

# МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. MAGNETIC MATERIALS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2015. Т. 18, № 2. С. 110–117.  
ISSN 1609-3577. DOI: 10.17073/1609-3577-2015-2-110-117

УДК 621.318.134

## О РОЛИ ВЛИЯНИЯ ЛЕГИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА МАГНИЙ–ЦИНКОВЫХ ФЕРРИТОВ

© 2015 г. В. Г. Андреев<sup>1</sup>, С. Б. Меньшова<sup>1</sup>, В. Г. Костишин<sup>2</sup>, Д. Н. Читанов<sup>2</sup>,  
А. Ю. Кирина<sup>1</sup>, С. Б. Бибииков<sup>3</sup>, М. В. Прокофьев<sup>4</sup>, В. М. Прохоров<sup>5</sup>

К перспективным радиопоглощающим материалам, наряду с Ni–Zn-ферритами, относятся Mg–Zn-ферриты. Эти материалы интенсивно поглощают электромагнитные волны в интервале частот от 50 до 1000 МГц. Основным преимуществом Mg–Zn-ферритов является использование в качестве сырья недорогого оксида магния. Изучено влияние легирующих добавок TiO<sub>2</sub> и Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также примесей на микроструктуру и свойства радиопоглощающих Mg–Zn-ферритов. Установлено влияние легирующих добавок и примесей на магнитную и диэлектрическую проницаемость Mg–Zn-ферритовых радиопоглощающих материалов. Добавка оксидов висмута приводит к некоторому снижению диэлектрической и магнитной проницаемостей Mg–Zn-феррита в диапазоне до 1000 МГц. Добавка оксида титана увеличивает диэлектрическую проницаемость в диапазоне до 1000 МГц, что важно для уменьшения длины электромагнитной волны радиопоглощающих ферритовых материалов. Добавка оксида титана приводит к сдвигу частоты поглощения поликристаллического Mg–Zn-ферритового материала в сторону нижних частот, а висмута — в сторону верхних частот. Показано, что легирующие добавки можно рассматривать как инструмент, регулирующий длину волны и диапазон поглощения радиопоглощающих ферритовых материалов.

**Ключевые слова:** магний–цинковые ферриты, спекание, легирующие добавки, микрохимический анализ, магнитная проницаемость, диэлектрическая проницаемость, спектр поглощения.

<sup>1</sup>Кузнецкий институт информационных и управленческих технологий (филиал Пензенского государственного университета),  
ул. Маяковского, д. 57А, Кузнецк, 442537, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия

<sup>3</sup>ФГБУН «Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН»,  
ул. Косыгина, д. 4, Москва, 119334, Россия

<sup>4</sup>Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет),  
Волоколамское ш., д. 4, Москва, 125871, Россия

<sup>5</sup>ФГБНУ «Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов»,  
ул. Центральная, д. 7а, Троицк, 142190, Россия

### Введение

В настоящее время продолжают исследования, направленные на повышение уровня свойств ферритовых радиопоглощающих материалов, в частности по расширению частотного диапазона поглощения электромагнитного излучения [1–3]. В области частот электромагнитного излучения менее 1 ГГц применяют Ni–Zn- и

Mg–Zn-ферритовые материалы, [4–6]. Свойства материала определяются базовым составом феррита, а также примесями, размером зерен, характером распределения атомов по микроструктуре материала. На формирование микроструктуры в процессе спекания в значительной степени влияют примеси и физические свойства исходного сырья (дисперсность, форма частиц, агрегированность)

Андреев Валерий Георгиевич<sup>1</sup> — доктор техн. наук, профессор, e-mail: kiiut@sura.ru; Меньшова Светлана Борисовна<sup>1</sup> — кандидат техн. наук, научный сотрудник, e-mail: savva\_72@mail.ru; Костишин Владимир Григорьевич<sup>2</sup> — доктор физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой, e-mail: drvgkostishyn@mail.ru; Читанов Денис Николаевич<sup>2</sup> — кандидат физ.-мат. наук, заведующий лабораторией, e-mail: denchitanov@mail.ru; Кирина Алина Юрьевна<sup>1</sup> — инженер, e-mail: kiiut@sura.ru; Бибииков Сергей Борисович<sup>3</sup> — кандидат физ.-мат. наук, заведующий лабораторией, e-mail: sb@deom.chph.ras.ru; Прокофьев Михаил Владимирович<sup>4</sup> — кандидат хим. наук, доцент, e-mail: mai@mail.ru; Прохоров Вячеслав Максимович<sup>5</sup> — e-mail: pvm@tisnum.ru

[5]. Постоянно продолжается поиск оптимального базового состава, легирующих добавок и технологии изготовления, обеспечивающих высокие эксплуатационные свойства поглотителей электромагнитных волн [3]. Так, установлено, что уменьшение количества  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  по отношению к базовому составу приводит к увеличению удельного электрического сопротивления  $\text{Mg—Zn}$ -ферритов и сдвигу частоты поглощения в сторону высоких значений [4, 5]. В свою очередь, увеличение содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  по отношению к стехиометрическому составу способствует росту магнитной проницаемости и температуры Кюри у высокопроницаемых  $\text{Ni—Zn}$ -ферритов и сдвигу частоты поглощения в сторону меньших значений [6, 7].

Основное преимущество  $\text{Mg—Zn}$ -ферритов перед  $\text{Ni—Zn}$ -ферритами — это доступность сырьевых компонентов и более низкая их цена. По сравнению с  $\text{Ni—Zn}$ -ферритами,  $\text{Mg—Zn}$ -ферриты более просты в изготовлении: для их производства не требуется инертная среда.

Технология получения ферритовых материалов включает следующие основные операции, характерные для керамических технологий: измельчение смеси исходных ферритообразующих оксидов, синтез смеси оксидов, измельчение синтезированной шихты, прессование и спекание.

Качество ферритового материала определяется качеством выполнения промежуточных операций и химическим составом сырьевых компонентов. Примеси, неизбежно присутствующие в исходных оксидах, влияют на свойства ферритов. Как правило, примеси  $\text{WO}_3$  и  $\text{CaO}$  содержатся в сырье  $\text{MgO}$ ,  $\text{MgO}$  — в  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$  — в  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [8–10]. Содержание основного вещества в исходных компонентах может изменяться в пределах от 93 до 99,5 % (масс). Каждая партия поставляемого сырья подвергается входному контролю, в ходе которого проводят его химический анализ и контролируют физико-химические свойства (удельную поверхность, активность, насыпную плотность) [11–14]. В ряде случаев заявленное содержание базового оксида бывает ниже обычного, и технологам приходится вводить поправки в разработанный ранее технологический процесс с целью снижения влияния нежелательных компонентов. Некоторые примеси содержатся в количестве сотых долей процента, но существенно ухудшают электромагнитные характеристики готовых материалов [14–17]. К ним относятся примеси серы, хлора, кремния, хрома, натрия и алюминия [7].

Большую проблему представляет высокая степень агрегированности исходного сырья. Требуется более длительный помол для разрушения агрегатов и повышения насыпной плотности порошков. Полиэлектролиты, используемые в качестве ПАВ, снижают трение между частицами и способствуют более быстрому разрушению агрегатов при помолу, а при прессовании позволяют получить однород-

ные по плотности сырые заготовки. Таким образом, можно избежать развития зонального обособления при спекании и образования микротрещин. Спекание активируют увеличением длительности и температуры спекания или использованием присадок, активирующих спекание. Традиционно в качестве присадок применяют легкоплавкие эвтектики — оксиды меди, ванадия, вольфрама или висмута. Если процесс спекания не завершен, это приводит к повышенному содержанию пор и снижению магнитной проницаемости.

Однако присадки, используемые для активирования спекания и получения материала с более крупнозернистой структурой, влияют на диэлектрическую и магнитную проницаемости, а также сдвигают резонансную частоту поглощения ферритового материала. Важно установить, какие легирующие добавки наиболее эффективно активируют спекание  $\text{Mg—Zn}$ -ферритовых радиопоглощающих материалов и как они влияют на частоту поглощения.

Важнейшим параметром радиопоглощающих ферритовых пластин является коэффициент ослабления отраженного электромагнитного излучения. В значительной степени он зависит от интерференционных явлений при отражении электромагнитных волн, а также от процессов поглощения электромагнитного излучения в результате резонансных явлений в феррите. Интерференционный минимум отражения соответствует толщине ферритовой пластины, равной четверти длины электромагнитной волны в феррите:

$$d = \frac{\lambda}{4} = \frac{\lambda_0}{4\sqrt{\epsilon\mu}}, \quad (1)$$

где  $\lambda_0$  — длина волны в вакууме;  $\epsilon$ ,  $\mu$  — диэлектрическая и магнитная проницаемости феррита соответственно.

Увеличение магнитной и диэлектрической проницаемостей феррита снижает длину электромагнитной волны в феррите и позволяет уменьшить толщину ферритовых пластин, что особенно важно при низких частотах.

Ранее [7] было установлено влияние параметров микроструктуры на диэлектрическую проницаемость  $\epsilon_\phi$  феррита:

$$\epsilon_\phi = \epsilon_r \frac{D}{d}, \quad (2)$$

где  $\epsilon_r$  — диэлектрическая проницаемость границы зерна;  $D$  — размер зерна;  $d$  — толщина зернограничных прослоек.

Из выражения (2) следует, что использование таких микродобавок, которые сегрегируются по границам зерен, приводит к образованию прослойки с большим значением диэлектрической проницаемости  $\epsilon_r$ .

Цель работы — исследование свойств  $\text{Mg—Zn}$ -ферритов как перспективных радиопоглощающих материалов мегагерцового диапазона.

### Образцы и методы исследования

Для проверки влияния легирующих добавок  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  на структуру и свойства радиопоглощающих  $\text{Mg—Zn}$ -ферритов были изготовлены три экспериментальные партии ферритовых радиопоглощающих материалов  $(\text{MgO})_{0,4}(\text{ZnO})_{0,6}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{1+\delta}$ , где  $0 \leq \delta \leq 0,03$ . Первая партия соответствовала базовому составу. Вторая и третья содержали добавки оксидов  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  соответственно, вводимые на операции второго измельчения. Ферриты изготавливали по стандартной керамической технологии, включающей следующие основные технологические операции:

- смешение исходных оксидов в заданных пропорциях;
- измельчение смеси в вибромельнице (I измельчение);
- синтез ферритовой шихты при температуре  $920^\circ\text{C}$ ;
- измельчение синтезированной шихты в вибромельнице (II измельчение),
- введение связи,
- прессование колец,
- спекание.

С целью исследования влияния примесей на микроструктуру и свойства исследуемых ферритов в рамках первой партии использовали сырье от разных производителей.

Образцы  $\text{Mg—Zn}$ -ферритов опытных партий изготавливали в форме колец  $16 \times 7 \times 4,4$  мм. Микроструктурный анализ проводили на сканирующем рентгеновском микроскопе фирмы «Карл Цейс Йена», рентгеноструктурный анализ — на установке «Дрон-3». Для проведения исследований из каждой партии было отобрано по 5 образцов.

Для определения электромагнитных свойств из каждой партии также было отобрано по 5 образцов. Разброс экспериментальных данных внутри выборки не превышал 5 %.

Измерения магнитной и диэлектрической проницаемостей, коэффициентов отражения в режиме короткого замыкания образцов на металлической пластине в диапазоне частот  $0,3\text{—}1000$  МГц проводили на лабораторном стенде, созданном на базе измерителя комплексных коэффициентов передачи «Обзор-103», который был сопряжен с компьютерной системой регистрации и обработки сигнала. Образцы помещали в коаксиальную измерительную ячейку с рабочим сечением в области размещения образца  $16/7$  мм, согласованную с коаксиальным измерительным трактом.

### Результаты и их обсуждение

Как показали исследования, все сырьевые компоненты содержат примеси, и механизм их влияния на структуру, физические параметры и свойства ферритовых материалов пока мало изучены.

На рис. 1, а и в табл. 1 представлены типичная микроструктура и элементный состав, полученный в отдельных точках образца базовой партии. В основном примеси расположены по границам зерен. Крупные зерна практически соответствуют базовому химическому составу (см. рис. 1, а, спектры 2, 5, 7, 8). Напротив, более разнообразный химический состав характеризует мелкие зерна и межзеренные промежутки.

Сырьевые оксиды содержат примеси, каждому металлу свойственны свои компоненты примесей. Например, если сравнить спектры  $\text{Mg—Zn}$ -ферритов со спектрами  $\text{Ni—Zn}$ -ферритов (см. табл. 1 и 2 и рис. 1), то можно отметить различия по химическому составу примесей: образцы  $\text{Ni—Zn}$ -ферритов содержат примеси вольфрама и натрия, в то время как образцы  $\text{Mg—Zn}$ -ферритов — примеси кальция. Оксид вольфрама  $\text{WO}_3$  используется в ферритовом производстве как активатор спекания (в качестве легкоплавкой эвтектики), и его присутствие не ухудшает электромагнитных характеристик ферритов [7].

Присутствие ионов натрия приводит к заметному снижению диэлектрической и магнитной проницаемостей. Натрий — это активный щелочной элемент с малым радиусом, который проникает в решетку феррита, искажая ее, что приводит к снижению диэлектрической и магнитной проницаемостей. Из рис. 1 видно, что атомы натрия, в отличие от атомов вольфрама, расположены не только по границам зерен, а повсеместно и равномерно. Различие в спектрах позволяет сделать вывод, что ионы натрия и вольфрама изначально присутствуют в сырье оксида никеля  $\text{NiO}$ , тогда как сырье  $\text{MgO}$  указанных примесей не содержит. Из данных табл. 2 и рис. 1, б видно, что примеси расположены или в мелких зернах, или по межзеренным границам (спектры 1, 3, 5, 6).

На рис. 2 приведена микроструктура образца базового состава  $\text{Mg—Zn}$ -феррита. В образце наблюдаются небольшие поры в  $\sim 2\text{—}3$  мкм, размер зерна составляет  $10\text{—}20$  мкм, образец по своей структуре однородный.

Результаты рентгеноспектрального анализа партии 3, легированной оксидом висмута, показали отсутствие висмута внутри зерен и его наличие вдоль межзеренных границ (рис. 3, третья стр. обложки).

Из фотографий микроструктуры, представленных на рис. 4, а видно, что эвтектика оксида висмута вытянута вдоль межзеренных границ. По-видимому, значения поверхностного натяжения для оксида висмута и феррита близки, и оксид висмута смачивает поверхность феррита.

Примечательно, что атомы разных примесей, располагаясь по границам зерен, по-разному проявляют свои свойства. Это видно из сравнения фотографий микроструктуры образцов партий, легированных разными добавками — оксидом висмута и меди (см. рис 4). Результаты рентгеноспектрального ана-

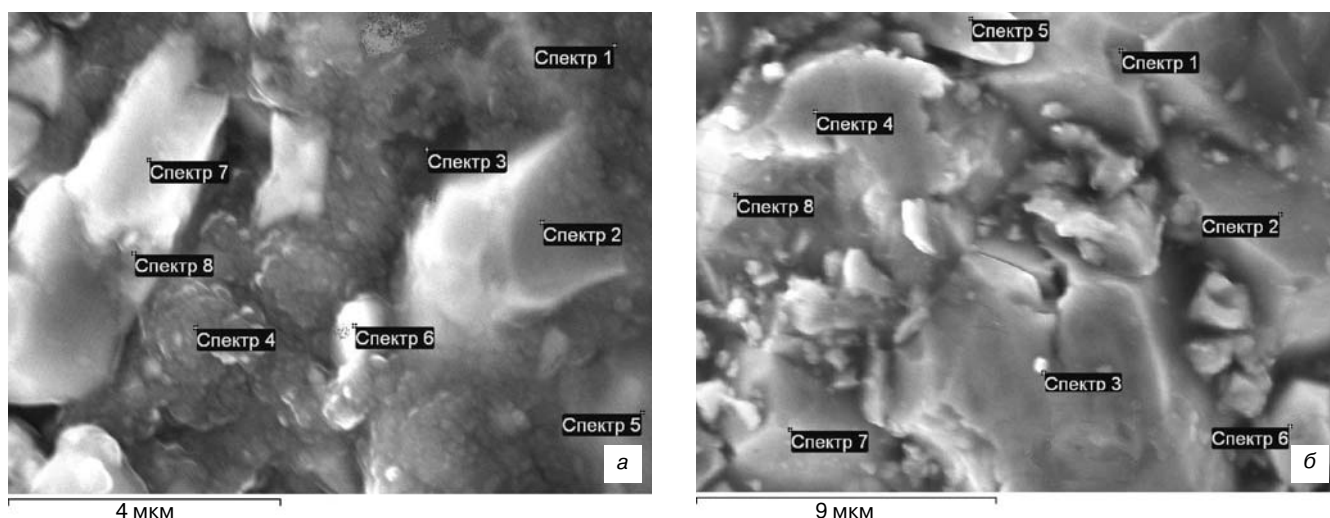


Рис. 1. Микроструктура образца Mg—Zn— (а) и Ni—Zn—ферритов (б). Показаны точки, в которых проводили микрорентгеноспектральный анализ (спектры 1—8)

Fig. 1. Microstructure of (a) Mg—Zn— and (b) Ni—Zn—Ferrites.  
Shown are Points where Selected Area X-Ray Spectra were Taken (Spectra 1—8)

Таблица 1

**Результаты рентгеноспектрального микроанализа (в %) образца Mg—Zn—феррита базового состава**  
[Table 1. X-Ray Spectral Data for Mg—Zn—Ferrite of Basic Composition (%)]

Но- мер точ- ки	C	O	F	Mg	Al	Si	S	Cl	Ca	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	W
1	65,03	13,83	—	1,01	0,08	0,06	0,07	0,06	0,07	1,06	12,25	—	0,29**	4,52	0,31
2	36,42	30,73	—	2,00*	—	—	—	0,05	—	1,66	18,14	—	0,54	10,14*	0,23**
3	59,94	15,01	—	1,58	0,05	0,07	0,13*	0,11*	1,63*	0,99	13,34	0,42*	0,70*	4,88	0,34
4	73,60*	12,11**	1,85	0,25**	—	—	0,11	0,06	0,38	0,42**	7,51**	—	—	1,34**	1,36*
5	38,89	29,13	—	1,76	—	—	—	—	—	1,71	18,74	—	0,62	8,97	—
6	52,19	23,51	—	0,98	—	—	0,05**	0,04**	0,09	1,18	14,56	0,12**	0,55	5,76	0,25
7	35,71**	31,26*	—	1,89	0,06	0,06	—	—	0,06**	1,72	18,73	—	0,66	9,73	—
8	52,25	15,11	—	0,70	—	—	—	—	0,12	2,24*	25,57*	—	—	2,84	0,85

Здесь и далее: «\*» — максимальное содержание элемента; «\*\*» — минимальное.

Таблица 2

**Результаты рентгеноспектрального микроанализа (в %) образца Ni—Zn—феррита базового состава**  
[Table 2. X-Ray Spectral Data for Ni—Zn—Ferrite of Basic Composition (%)]

Но- мер точ- ки	C	O	F	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	Ca	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	W
1	35,62	30,10	—	1,48	—	0,08*	0,06**	—	0,10*	—	—	19,44	3,65**	—	9,26	0,21
2	33,90	30,26	—	1,40	—	—	—	—	—	—	—	19,04	3,93	—	11,14	0,33*
3	39,32*	24,20	—	0,99	—	0,05**	0,07*	—	—	0,05	0,13**	22,70	4,65	—	7,83	—
4	33,95	26,87	—	1,22	—	—	—	0,07	—	—	—	24,45	4,64	—	8,65	0,15
5	30,95	28,20	—	1,69	—	—	—	—	0,07**	0,05	0,19	23,59	4,60	0,58**	10,08	—
6	38,37	20,96	1,55	2,10*	0,05**	—	—	—	—	—	—	4,42**	16,04*	—	16,37*	0,13**
7	28,99	31,52*	—	1,61	—	0,06	0,06**	—	—	—	—	22,30	4,81	—	10,66	—
8	14,56**	9,60**	—	0,96**	0,09*	—	—	—	—	—	0,24*	56,79*	10,74	0,88*	6,14**	—

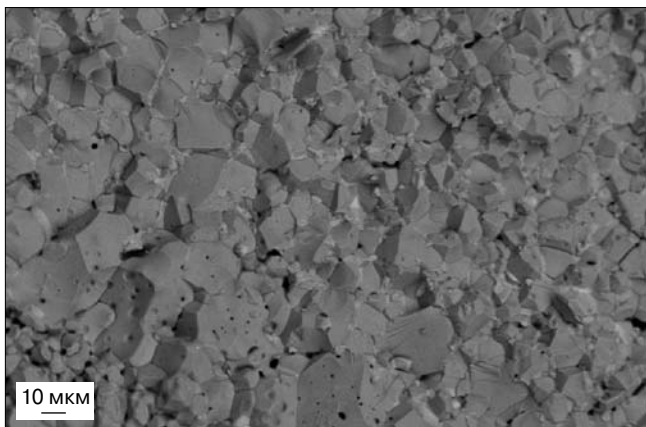


Рис. 2. Микроструктура образца базового состава Mg—Zn—феррита

Fig. 2. Microstructure of Basic Composition Mg—Zn—Ferrite

лиза показали, что небольшие образования вокруг канальных пор в виде глобул (см. рис 3, б) содержат в основном атомы меди и кислорода. Эти небольшие глобулы размером порядка 0,3—1 мкм расположены вдоль линий межзеренных границ — в углах изломов этих линий. Вероятно, поверхностное натяжение этой фазы превышает поверхностное натяжение материала зерен, и оксид меди не смачивает поверхность зерен.

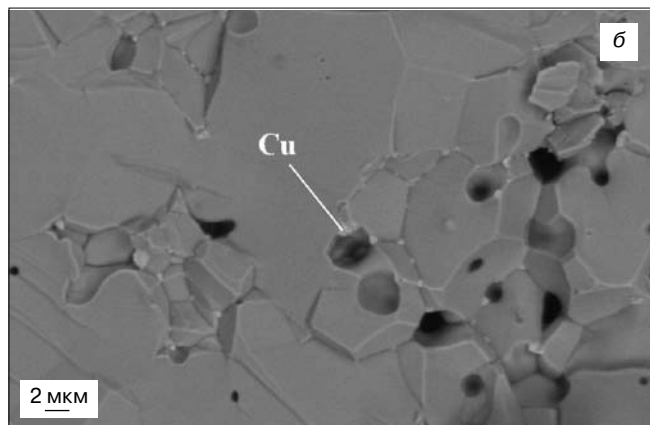
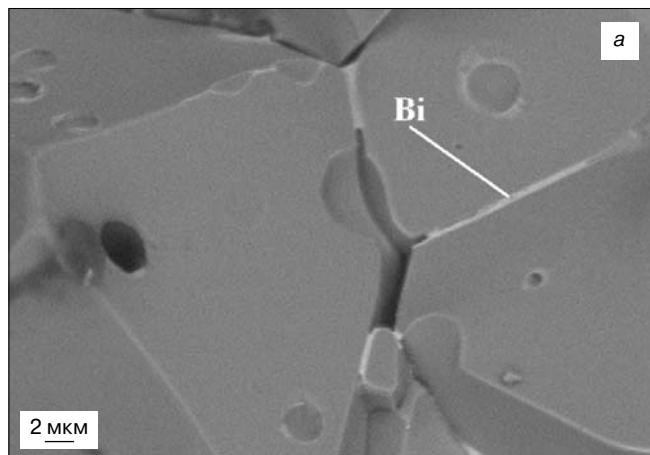


Рис. 4. Микроструктура образцов Mg—Zn—феррита, легированного оксидом висмута  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (а) и оксидом меди  $\text{CuO}$  (б)

Fig. 4. Microstructure of Mg—Zn—Ferrite Doped with (a)  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  and (b)  $\text{CuO}$

Оксид меди так же, как и висмут, играет роль легкоплавкой эвтектики. Поэтому можно было ожидать, что он будет способствовать увеличению среднего размера зерна. Однако исследования микроструктуры (рис. 5) показали, что это не совсем так. На рис. 5, а видны отдельные зерна феррита, легированного оксидом висмута, тогда как на рис. 5, б наблюдается практически монолитная структура. В ранее проведенных исследованиях [8] было обнаружено, что даже незначительное (порядка 0,5 %) добавление оксида меди снижает магнитную и диэлектрическую проницаемости феррита, что делает непригодным использование меди в ферритовом производстве в качестве присадки.

В целом образец, легированный оксидом висмута, однородный, имеет небольшие поры порядка 2—2,5 мкм, размер зерна составляет 20—60 мкм, наблюдаются канальные поры и микротрещины. Причиной последнего может быть развитие зонального обособления из-за агрегированности исходного сырья или недостаток температуры спекания.

Результаты рентгеноспектрального анализа образцов, легированных добавками оксида титана, показали, что атомы титана также расположены по межзеренным границам (рис. 6). Наблюдается большой разброс по размеру (5—60 мкм) и ярко вы-

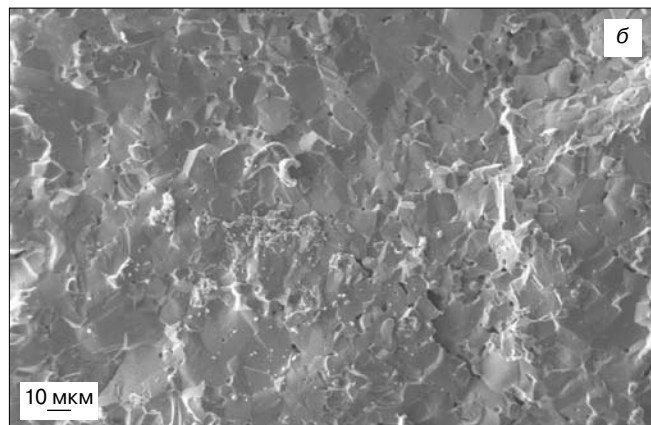
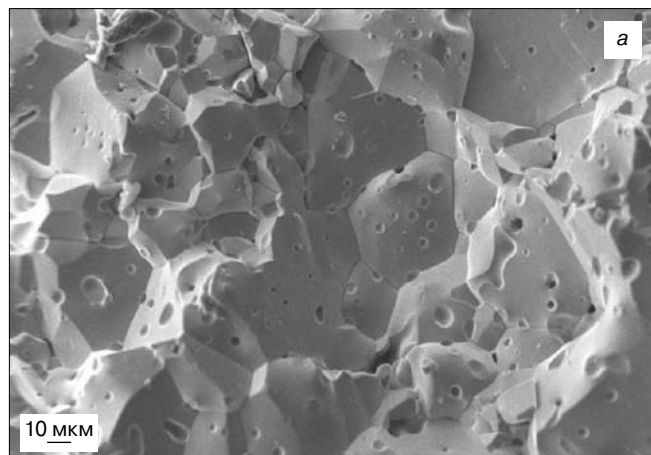


Рис. 5. Микроструктура образцов Mg—Zn—феррита, легированного оксидом висмута  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (а) и оксидом меди  $\text{CuO}$  (б)

Fig. 5. Microstructure of Mg—Zn—Ferrite Doped with (a)  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  and (b)  $\text{CuO}$

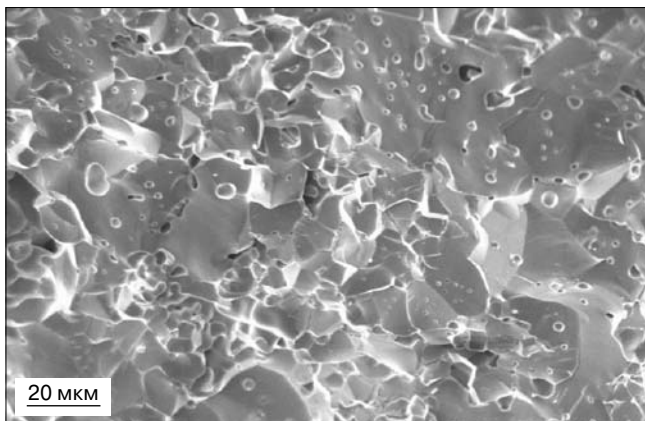


Рис. 6. Микроструктура образца Mg—Zn-феррита, легированного оксидом титана  $Ti_2O_3$

Fig. 6. Microstructure of Mg—Zn-Ferrite Doped with  $Ti_2O_3$

раженный раздробленный и изломанный рельеф поверхности.

Образцы, содержащие титан, имеют более крупные поры (5—8 мкм) и более высокую их концентрацию. Это означает, что спекание не завершилось, и добавка оксида титана не способствует активированию спекания. Известно, что поры ухудшают электромагнитные параметры ферритового материала. Поэтому в случае использования оксида титана в

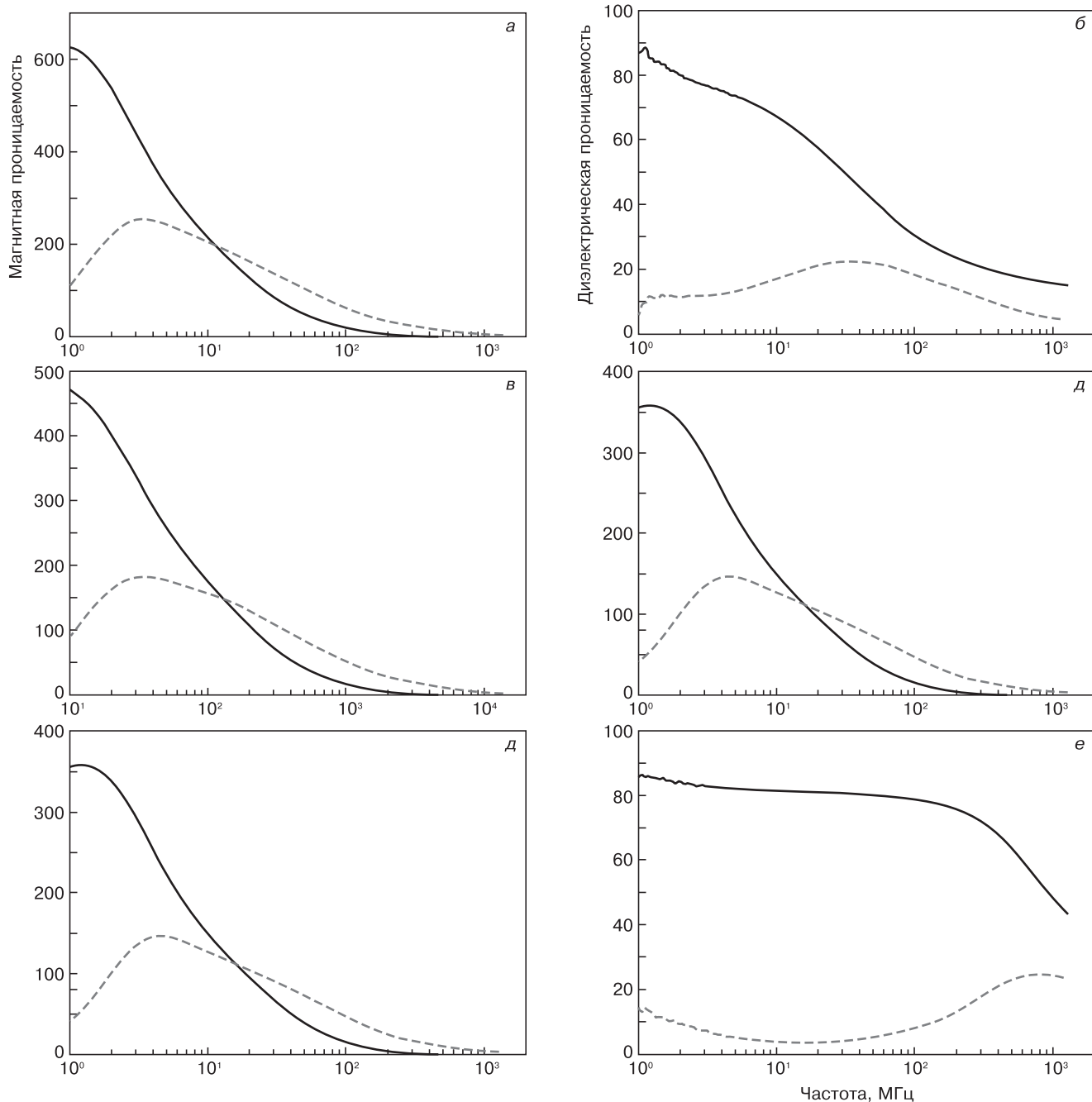


Рис. 8. Результаты измерений магнитной (а, в, д) и диэлектрической (б, г, е) проницаемостей образцов Mg—Zn-ферритов из разных партий: а, б — без присадок; в, г — с добавкой оксида висмута; д, е — с добавкой оксида титана

Fig. 8. (a, c, e) Magnetic and (b, d, f) Dielectric Permeabilities for Various Ferrite Batches: (a, b) no Additives, (c, d) Bismuth Oxide Doped, (e, f) Titanium Oxide Doped



качестве присадки необходимо повысить температуру спекания.

Коэффициенты отражения образцов на металлической пластине выявили сдвиг частоты поглощения у материалов, легированных оксидами. У образцов, легированных оксидом титана, наблюдается сдвиг пика поглощения в сторону более низких частот, а у образцов, легированных оксидом висмута, — сдвиг в область более высоких частот по сравнению с образцом базовой партии (рис. 7, третья стр. обложки).

Результаты измерений магнитной и диэлектрической проницаемостей представлены на рис. 8. Добавка оксида висмута несколько снижает магнитную и диэлектрическую проницаемости, а добавка титана увеличивает диэлектрическую проницаемость феррита. Существенное увеличение диэлектрической проницаемости можно объяснить формированием межзеренных прослоек с высоким значением  $\epsilon_r$ .

Вероятно, ионы кальция  $\text{Ca}^{2+}$ , содержащиеся в феррите базового состава (см. табл. 1), вступают во взаимодействие с ионами титана  $\text{Ti}^{4+}$  и образуют  $\text{CaTiO}_4$ , имеющий высокое значение диэлектрической проницаемости.

Оксид висмута способствует образованию более крупнозернистой структуры с более подвижными доменными границами, т. е. происходит уменьшение эффективной массы доменных границ. Согласно исследованиям, проведенным ранее [5], это приводит к смещению пика поглощения в область более высоких частот. Большое количество пор образца, содержащего оксид титана, способствует снижению подвижности доменных границ, т. е. увеличению их эффективной массы, благодаря чему уменьшается резонансная частота доменных границ [5].

### Заключение

Установлено, что в исследованных образцах магний–цинковых ферритов примесные атомы расположены вдоль межзеренных границ. Характер образований определяется типом атомов:  $\text{Bi}$  образует продолговатые прослойки между зернами,  $\text{Cu}$  — включения в виде островков возле выхода канальных пор.

Показано, что оксид титана не является активатором спекания. Добавка оксида висмута активизирует спекание и приводит к образованию крупнозернистой и однородной структуры.

Добавка оксидов висмута обуславливает некоторое снижение диэлектрической и магнитной проницаемостей  $\text{Mg—Zn}$ –феррита в диапазоне частот до 1000 МГц. Добавка оксида титана увеличивает диэлектрическую проницаемость в диапазоне частот до 1000 МГц, что важно для уменьшения длины волны радиопоглощающих ферритовых материалов.

Выявлено, что добавка оксида титана приводит к сдвигу частоты поглощения поликристаллического

$\text{Mg—Zn}$ –ферритового материала в сторону нижних частот, а висмута — в сторону верхних частот.

Показано, что легирующие добавки можно рассматривать как инструмент, регулирующий длину волны и диапазон поглощения радиопоглощающих ферритовых материалов.

### Библиографический список

1. Pat. N 8138959 B2. H01F1/34B2, H05K9/00M2, H01F1/36, C04B35/26H (US). Radio wave absorption material and radio wave absorber / Shinroh Itoh, Yasuharu Miyoshi, 18.10.2007.
2. Pat. N US7108799 B2. H01Q17/00, C04B35/26H, C04B35/057, C04B35/626A6H (US). Electromagnetic wave absorber formed of  $\text{Mn—Zn}$ –ferrite / Osamu Kobayashi, Kiyoshi Ito, Masashi Norizuki, 30.01.2004.
3. Pat. N 6984338 B2. C04B35/26H, H01F1/34B2 (US). A mixed oxides of iron, zinc, titanium, tin, manganese, and calcium; high electrical resistance, permeability, soft magnetism in a high frequency band, stable grain structure; power supply switches, electromagnetic wave absorbers / Osamu Kobayashi, Osamu Yamada, Kiyoshi Ito, 28.01.2004.
4. Kim, D. Developments of new em wave absorbers / D. Kim // Internat. Symp. on Electrical and Electronics Engineering. – HCM City (Vietnam), 2005. – P. 23–29.
5. Лапшин, Э. В. Влияние параметров микроструктуры на радиофизические характеристики  $\text{Ni—Zn}$ –ферритовых материалов / Э. В. Лапшин, С. Б. Бибииков, М. В. Прокофьев, Р. М. Вергазов // Изв. вузов. Поволжский регион. Технические науки. – 2010. – № 3 (15). – С. 123–135.
6. Goncar, A. Problems of increasing of thermostability of highly permeable  $\text{Ni—Zn}$ –ferrites and for telecommunications / A. Goncar, V. Andreev, L. Letyuk // J. Magnetism and Magnetic Mater. – 2003. – V. 254–255. – P. 544–546.
7. Гончар, А. В. Возможности повышения электромагнитных параметров ферритов для телевизионной техники / А. В. Гончар, В. Г. Андреев, Л. М. Летюк // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 1998. – № 1. – С. 41–44.
8. Покусин, Д. Н. Комплексная магнитная проницаемость ферритов в области естественного ферромагнитного резонанса / Д. Н. Покусин, Э. А. Чухлебов, М. Ю. Залесский // Радиотехника и электроника. – 1991. – Т. 36, № 11. – С. 2085–2091.
9. Канева, И. И. Исследование возможности получения марганец–цинкового феррита по короткой технологической схеме / И. И. Канева, В. Г. Костишин, В. Г. Андреев, А. Н. Николаев, Е. И. Волкова // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2013. – № 1. – С. 23–27. DOI: 10.17073/1609–3577–2013–1–23–27
10. Непомнящий, В. В. Влияние различных технологических методов изготовления порошковых постоянных магнитов на их свойства / В. В. Непомнящий, Т. В. Мосина, А. К. Радченко, В. А. Назаренко // Порошковая металлургия. – 2009. – № 1/2. – С. 143–147.
11. Махнач, Л. В. Влияние оксидных добавок с перовскитоподобной структурой на микроструктуру и некоторые свойства магний–цинкового феррита / Л. В. Махнач, В. А. Ломоносов, В. В. Саевич, М. В. Новицкая, В. В. Паньков // Вестн. БГУ. – Сер. 2. – 2011. – № 1. – С. 10–14.
12. Sunny, V. A flexible microwave absorber based on nickel ferrite nanocomposite / V. Sunny, P. Kurian, P. Mohanan, P. A. Joy, M. R. Anantharaman // J. Alloys and Compounds. – 2010. – V. 489, iss. 1. – P. 297–303.
13. Костишин, В. Г. Влияние микроструктуры на свойства радиопоглощающих никель–цинковых ферритов / В. Г. Костишин, Р. М. Вергазов, В. Г. Андреев, С. Б. Бибииков, С. В. Подгорная, А. Т. Морченко // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2010. – № 4. – С. 18–22.
14. Kostishyn, V. G. Influence of technological factors on dielectric permeability and radio-wave absorbing characteristics of nickel–zinc ferrites / V. G. Kostishyn, R. M. Vergazov, V. G. Andreev, S. B. Bibikov, A. T. Morchenko, I. I. Kaneva, V. R. Maiorov // Russian Microelectronics. – 2012. – V. 41, N. 8. – P. 31–35.
15. Kostishyn, V. G. Effect of the microstructure on the properties of radio-absorbing nickel–zinc ferrites / V. G. Kostishyn, R. M. Vergazov, V. G. Andreev, S. B. Bibikov, S. V. Podgornaya, A. T. Morchenko // Russian Microelectronics. – 2011. – V. 40, N. 8. – P. 574–577.

16. Пат. № 2417268 (РФ). Радиопоглощающий феррит / В. Г. Костишин, Л. В. Кожитов, Р. М. Вергазов, В. Г. Андреев, А. Т. Морченко. Заявл. 27.04.2011 г.

17. Пат. № 2447551 (РФ). Безэховая камера / В. Г. Костишин, Л. В. Кожитов, В. Г. Андреев, А. Т. Морченко, А. Ю. Молчанов. Заявл. от 10.04.2012 г.

Статья поступила в редакцию 15 апреля 2015 г.

ISSN 1609–3577 *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki* = *Materials of Electronic Technics*. 2015, vol. 18, no. 2, pp. 110–117.

### On the Role of Influence Dopants on Structure and Properties of Magnesium–Zinc Ferrite

**Valery G. Andreev**<sup>1</sup> — Dr. Sci. (Eng.), Professor (kiiut@sura.ru); **Svetlana B. Men'shova**<sup>1</sup> — Cand. Sci. (Eng.), Researcher (savva\_72@mail.ru); **Vladimir G. Kostishyn**<sup>2</sup> — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Head of Department (drvkgostishyn@mail.ru); **Denis N. Chitanov**<sup>2</sup> — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Head of Laboratory (denchitanov@mail.ru); **Alina Yu. Kirina**<sup>1</sup> — Engineer (kiiut@sura.ru); **Sergey B. Bibikov**<sup>3</sup> — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Head of Laboratory (sb@deom.chph.ras.ru); **Mikhail V. Prokof'ev**<sup>4</sup> — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor (mai@mail.ru); **Vyacheslav M. Prokhorov**<sup>5</sup> — e-mail: pvm@tisnum.ru

<sup>1</sup>*Kuznetsk Institute of Information and Administrative Technologies, 57a Mayakovsky Str., Kuznetsk, Penza Region 442530, Russia*

<sup>2</sup>*National University of Science and Technology «MISiS», 4 Leninskiy Prospekt, Moscow 119991, Russia*

<sup>3</sup>*Emanuel Institute of Biochemical Physics of RAS, 4 Kosygin Str, Moscow 119334, Russia*

<sup>4</sup>*Moscow Aviation Institute (National Research University), 4 Volokolamsk Highway, Moscow 125871 Russia*

<sup>5</sup>*Federal state budgetary institution «Technological institute for superhard and novel carbon materials», 7a Tsentralnaya Str., Troitsk, Moscow 142190, Russia*

**Abstract.** Promising absorbing materials along with Ni–Zn–ferrites are Mg–Zn–ferrites, as they are also intensively absorb electromagnetic waves in the frequency range from 50 MHz to 1000 MHz. The main advantage of the Mg–Zn–ferrite is that it is an inexpensive raw material magnesium oxide. The aim of this work was to study the effect of alloying elements — TiO<sub>2</sub> and Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, — as well as impurities on the microstructure and properties of radar Mg–Zn–ferrite. The influence of alloying elements and impurities on the magnetic and dielectric constant of Mg–Zn–ferrite absorbing materials has been revealed. The addition of bismuth oxide causes a reduction of the permittivity and permeability Mg–Zn–ferrite in the range of up to 1000 MHz. Addition of titanium oxide increases the dielectric constant in the range of up to 1000 MHz, which is important to reduce the wavelength of radar ferrite materials. Addition of titanium oxide leads to a frequency shift of the absorption Mg–Zn–polycrystalline ferrite material towards lower frequencies, and bismuth — towards high frequencies. Thus, the dopant can be regarded as a tool to regulate the wavelength range of the absorption of radar and ferrite materials.

**Keywords:** sintering, dopants, microchemical analysis, magnetic permeability, dielectric permeability, absorption spectrum.

### References

1. Shinroh Itoh, Yasuharu Miyoshi. *Radio wave absorption material and radio wave absorber*. Patent 8138959 B2 (US). H01F1/34B2, H05K9/00M2, H01F1/36, C04B35/26H, 18.10.2007.
2. Osamu Kobayashi, Kiyoshi Ito, Masashi Norizuki. *Electromagnetic wave absorber formed of Mn–Zn–ferrite*. Patent 7108799 B2 (US). H01Q17/00, C04B35/26H, C04B35/057, C04B35/626A6H, 30.01.2004.
3. Osamu Kobayashi, Osamu Yamada, Kiyoshi Ito. *A mixed oxides of iron, zinc, titanium, tin, manganese, and calcium; high electrical resistance, permeability, soft magnetism in a high frequency band, stable grain structure; power supply switches, electromagnetic wave absorbers*. Patent 6984338 B2 (US). C04B35/26H, H01F1/34B2, 28.01.2004.

4. Kim D. Developments of new em wave absorbers. *International Symposium on Electrical & Electronics Engineering*. HCM City (Vietnam) 2005, pp. 23–29.

5. Lapshin E. V., Bibikov S. B., Prokof'ev M. V., Vergazov R. M. Effect of microstructure parameters on radio physical characteristics of the Ni–Zn–ferrite materials. *Izv. vuzov. Povolzhskii region. Tekhnicheskie nauki = Math. universities. Volga region. Technical sciences*. 2010, no. 3 (15), pp. 123–135. (In Russ.)

6. Goncar A., Andreev V., Letyuk L. Problems of increasing of thermostability of highly permeable Ni–Zn–ferrites and for telecommunications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2003, vol. 254–255, pp. 544–546.

7. Gonchar A. V., Andreev V. G., Letyuk L. M. The possibility of increasing the electromagnetic parameters of ferrites for TV. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics*. 1998, no. 1, pp. 41–44. (In Russ.)

8. Pokusin D. N., Chukhlebov E. A., Zalesskii M. Yu. Complex permeability ferrite in the natural ferromagnetic resonance. *Radiotekhnika i elektronika = Technology and Electronics*. 1991, vol. 36, no. 11, pp. 2085–2091. (In Russ.)

9. Kaneva I. I., Kostishyn V. G., Andreev V. G., Nikolaev A. N., Volkova E. I. Study the possibility of obtaining a manganese–zinc ferrite on the short flowsheet. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics*. 2013, no. 1, pp. 23–27. DOI: 10.17073/1609-3577-2013-1-23-27 (In Russ.)

10. Nepomnyashchii V. V., Mosina T. V., Radchenko A. K., Nazarenko V. A. Influence of different technological methods of manufacturing powder permanent magnets on their properties. *Poroshkovaya metallurgiya = Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2009, no. 1/2, pp. 143–147. (In Russ.)

11. Makhnach L. V., Lomonosov V. A., Saevich V. V., Novitskaya M. V., Pan'kov V. V. Effect oxide with perovskite structure additives on the microstructure and properties of some zinc–magnesium ferrite. *Vestnik BGU = Bulletin BSU*. 2011, vol. 2, no. 1, pp. 10–14. (In Russ.)

12. Sunny V., Kurian Ph., Mohanan P., Joy P. A., Anantharaman M. R. A flexible microwave absorber based on nickel ferrite nanocomposite. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010, vol. 489, no. 1, pp. 297–303.

13. Kostishyn V. G., Vergazov R. M., Andreev V. G., Bibikov S. B., Podgornaya S. V., Morchenko A. T. Effect of microstructure on the properties of radar absorbing nickel–zinc ferrite. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics*. 2010, no. 4, pp. 18–22. (In Russ.)

14. Kostishyn V. G., Vergazov R. M., Andreev V. G., Bibikov S. B., Morchenko A. T., Kaneva I. I., Maiorov V. R. Influence of Technological Factors on Dielectric Permeability and Radio-Wave Absorbing Characteristics of Nickel–Zinc Ferrites. *Russian Microelectronics*, 2012, vol. 41, no. 8, pp. 469–473. DOI: 10.1134/S1063739712080094

15. Kostishyn V. G., Vergazov R. M., Andreev V. G., Bibikov S. B., Podgornaya S. V., Morchenko A. T. Effect of the Microstructure on the Properties of Radio-Absorbing Nickel–Zinc Ferrites. *Russian Microelectronics*. 2011, vol. 40, no. 8, pp. 574–577. DOI: 10.1134/S1063739711080117

16. Kostishyn V. G., Kozhitov L. V., Vergazov R. M., Andreev V. G., Morchenko A. T. *Radiopogloshchayushchii ferrit* [Radar-absorbing ferrite]. Patent 2417268 (RF), 27.04.2011.

17. Kostishyn V. G., Kozhitov L. V., Andreev V. G., Morchenko A. T., Molchanov A. U. *Bezekhovaya kamera* [Anechoic chamber]. Patent 2447551 (RF), 10.04.2012.

Received April 15, 2015